

АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ И ДРУГИХ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВАХ И БИОЛОГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ ПОСЛЕ УЛЬТРАЗВУКОВОГО РАЗЛОЖЕНИЯ

*Н.Н.Гончарова, Т.В.Жиляева, Т.И.Утенкова, Ю.А.Бухарова.
Иркутский государственный университет, химический факультет
664003, Иркутск, К.Маркса, 1*

Гончарова Надежда Николаевна – доцент кафедры физических методов анализа (ФМА) химического факультета ИГУ, заведующий межвузовской лабораторией атомного оптического спектрального анализа, кандидат химических наук.

Область научных интересов: аналитическая химия; атомный оптический спектральный анализ в экологических исследованиях; разработка методик экспрессного аналитического контроля ртути и других тяжелых металлов в почвах и биологических объектах.

Автор 106 научных публикаций в отечественных и зарубежных изданиях и 2 авторских свидетельств.

Жиляева Татьяна Валерьевна – аспирант кафедры ФМА, в 1998 году закончила химический факультет ИГУ с отличием по специализации “Аналитическая химия”.

Область научных интересов: аналитический контроль тяжелых металлов в лечебных грязях.

Автор 7 публикаций.

Утенкова Татьяна Ивановна – закончила в 1999 году химический факультет ИГУ с отличием по специализации “Аналитическая химия”.

Область научных интересов: аналитический контроль ртути и других токсичных металлов в почвах, гуминовых кислотах и биосубстратах человека.

Автор 9 публикаций.

Бухарова Юлия Алексеевна – аспирант кафедры ФМА, закончила в 1998 году химический факультет ИГУ по специализации “Аналитическая химия”.

Область научных интересов: аналитический контроль ртути в рыбах.

Элементный анализ почв и биологических объектов является важной частью контроля за состоянием окружающей среды. Загрязнение тяжёлыми металлами во многом характеризует степень техногенного воздействия на природу. Многие тяжелые металлы обладают высокой биологической активностью и способны накапливаться в природных средах, в том числе в организме человека. Это накопление происходит и при концентрациях гораздо ниже предельно допустимых, особенно у детей. Наибольшую опасность для людей и окружающей среды представляют ртуть и свинец. Они чужеродны для биоорганизмов в любых содержаниях и поэтому вклю-

чены в список приоритетных загрязняющих веществ (глобальных экотоксикантов) рядом международных организаций [1]. Жизненно необходимые элементы, такие как Zn и Cu, также могут проявлять токсичное действие при повышенных концентрациях.

Проблема интоксикации тяжелыми металлами является весьма актуальной для территории Иркутской области, на которой находятся крупные источники загрязнения: химические комбинаты и предприятия цветной металлургии. Поэтому крайне важно контролировать содержание Hg и других тяжёлых металлов в объектах окружающей среды и биосубстратах человека.

Одним из наиболее распространенных для их контроля методов является атомно-абсорбционный анализ (ААА). В данной работе на его основе разработаны простые и доступные методики анализа почв и биологических объектов различного органического происхождения. Для экспрессного перевода проб в раствор предложен разработанный в спектральной лаборатории ИГУ способ кислотного разложения при воздействии ультразвука (УЗ) [2], получивший положительное решение ВНИИГПЭ на выдачу патента. Вследствие более эффективного разрушения органических соединений способ позволил сократить время разложения по сравнению с традиционной термической деструкцией с трех – четырех часов до двух минут.

Ход анализа. В качестве минерализатора использовали для проб почв и биологических объектов растительного происхождения смесь азотной и хлористоводородной кислот (3: 1), для биологических объектов животного происхождения – концентрированную азотную кислоту. Воздействие

ультразвуком осуществляли на ультразвуковой установке типа УЗУ-0,25 с ванной (частота 18 кГц) в течение 2 минут. Анализ проводили непосредственно из подготовленных растворов после отстаивания. Содержание ртути определяли методом "холодного пара" на ртутном анализаторе "Юлия-2", свинца, цинка и меди – на атомно-абсорбционном спектрометре "AAS-1" (Германия) в пламени пропан-воздух.

Относительная погрешность определения металлов составляла 0,1 [2].

Результаты анализа после ультразвукового разложения сопоставляли с данными после традиционного термического, выполненного в Институте геохимии СО РАН по методикам [3].

Исследование правильности проводили по ГСО состава почв (табл. 1). Разность между аттестованным и найденным значениями (ΔC) сопоставляли с доверительным интервалом (d), который рассчитывали с учетом стандартного отклонения (S) и числа параллельных определений (n).

Таблица 1

Исследование правильности определения тяжелых металлов в почвах
по ГСО состава почв

ГСО	Содержание, % масс.		$\Delta C = C_{\text{н}} - C_{\text{ат}}$	$\delta = 2S/\sqrt{n}$
	Аттестованное $C_{\text{ат}}$	Найденное $C_{\text{н}}$		
Hg, · 10 ⁶				
ССК-3	40	38	-2	3
СЧТ-3	40	39	-1	2
СДПС-3	40	28	-2	2
Cu, · 10 ³				
ССК-3	29	27	-2	5,4
СДПС-3	27	25	-1	5,0
СЧТ-3	27	23	-4	4,6
Zn, · 10 ³				
ССК-3	39	42	3,0	8,4
СДПС-3	43	47	4,0	9,4
СЧТ-3	46	40	-6,0	8,0
Pb, · 10 ³				
СДПС-3	25	23	-2,0	5,0
СЧТ-3	26	25	-1,0	5,6
ССК-3	28	25,5	-2,5	6,2

Контроль правильности анализа лечебных грязей и рыб осуществляли способом стандартных добавок (табл. 2 и 3). С этой целью в пробы

вводили расчетные аликвоты растворов исследуемых металлов, затем их высушивали и проводили определение содержания ($C_{сд}$) по методике.

Исходное содержание металлов в пробе C_0 также определяли способом добавок. Расхождение между найденным и введенными значениями (ΔC) характеризовали доверительным интервалом (dD_C) с учетом стандартного отклонения (SD_C).

Как видно из табл. 1-3, исследуемые металлы извлекаются в раствор полностью в пределах случайной погрешности 0,1.

Таблица 2

Исследование правильности определения металлов в лечебных грязях способом стандартных добавок

Введено C_1	Найдено		$\Delta C = C_2 - C_0$	$S_{\Delta C}$	$\delta_{\Delta C}$
	$C_{сд}$	$C_2 = C_{сд} - C_0$			
Hg, мкг/л ($C_0=0,8$ мкг/л)					
1	1,7	0,9	-0,1	0,2	0,2
2	2,9	2,1	0,1	0,3	0,3
3	3,8	3,0	0,0	0,4	0,4
4	4,9	4,1	0,1	0,5	0,6
5	5,8	5,0	0,0	0,6	0,7
Cu, мг/л ($C_0=0,09$ мг/л)					
0,1	0,20	0,11	0,01	0,03	0,06
0,2	0,28	0,19	-0,01	0,04	0,08
0,3	0,40	0,31	0,01	0,05	0,10
Zn, мг/л ($C_0=0,3$ мг/л)					
0,1	0,46	0,16	0,06	0,04	0,08
0,2	0,58	0,28	0,08	0,05	0,10
0,30	0,69	0,39	0,09	0,07	0,07
Pb, мг/л ($C_0=0,23$ мг/л)					
0,2	0,48	0,25	0,05	0,07	0,10
0,4	0,68	0,45	0,05	0,10	0,14
0,8	1,07	0,84	0,04	0,15	0,21

Таблица 3

Исследование правильности определения содержания ртути (мкг/л) на ГСО состава гольяна ГЛ-1 и донных отложений БИЛ-1 оз. Байкал способом стандартных добавок

Введено C_1	Найдено		$\Delta C = C_2 - C_1$	$S_{\Delta C}$	$\delta_{\Delta C}$
	$C_{сд}$	$C_2 = C_{сд} - C_0$			
ГСО БИЛ - 1 ($C_0=0,36$)					
1	1,60	1,24	0,24	0,16	0,32
2	2,65	2,29	0,29	0,26	0,52
3	3,30	2,94	-0,06	0,33	0,66
ГСО ГЛ - 1 ($C_0=0,6$)					
0,5	1,1	0,5	0,0	0,09	0,18
1,0	1,6	1,0	0,0	0,15	0,30
2,0	2,5	1,9	- 0,1	0,25	0,50

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДИК К АНАЛИЗУ

ЛЕЧЕБНЫЕ ГРЯЗИ. Анализ лечебных грязей представляет сложную аналитическую проблему в связи с их многокомпонентностью и высоким содержанием органических веществ, которое определяет не только их бальнеологическое значение, но и способность концентрировать тяжелые металлы. Ртуть и свинец образуют наиболее прочные органометаллические комплексы и характеризуются высокими показателями техногенности и токсичности [4].

По разработанным методикам нами был проведен мониторинг за содержанием ртути, свинца, цинка и меди в лечебных грязях Иркутской области в период 1996–98 гг. Изучены торфы санатория "Кедр" (г.Саянск), торфяно-иловые грязи курорта "Усолье" (г.Усолье-Сибирское) и иловые сульфидные санатория г.Усть-Кута на различных этапах отбора и применения: исходная грязь (из озера), подготовленная к процедуре, после процедуры и после регенерации. Выявлено, что процесс регенерации, проводимый с целью уничтожения активных грибков и бактерий, не приводит к уменьшению содержания токсичных металлов, более того, может способствовать их накоплению. Изменение содержания исследуемых элементов в грязях после процедуры не отмечено. Показано, что соответствующая подготовка грязей к процедурам может привести к заражению токсичными металлами (табл.4). Как видно из таблицы, при разбавлении грязей курорта "Усолье" природным рассолом возможно повышение содержания ртути, а использование проточной воды для подготовки торфов санатория "Кедр" приводит к увеличению содержания меди.

Таблица 4

Результаты анализа почв "Полигона"

Горизонт	Глубина см	Гумус, %	Содержание, мг/кг		
			Ртуть	Свинец	Цинк
Ad'	1,5 – 2	9,13	0,19	24,7	39,5
Ad''	2 – 3	9,11	0,12	18,3	26,6
AE'	3 – 9	1,14	0,08	12,7	23,1
AE''	9 – 15	1,41	0,14	8,5	22,0
[AE]	15 – 25	1,10	0,10	10,9	22,7
E	25 – 35	0,18	0,03	8,8	26,5
B1	35 – 66	0,21	0,05	10,9	33,4
C	66 – 95	0,05	0,01	9,3	31,6
CR	95 – 120	<0,05	0,01	11,2	40,9
R	>120	<0,05	0,04	11,2	35,1

В связи с этим аналитический контроль за содержанием токсичных металлов рекомендуется не только для исходных грязей, но и на стадии их подготовки к процедурам.

ПОЧВЫ И ГУМИНОВЫЕ КИСЛОТЫ. С целью изучения механизма накопления тяжелых металлов в почвах были выполнены анализы почв учебного полигона ИГУ ("Полигон") и выделенных из них гуминовых кислот (ГК). Местонахождение "Полигона", на котором проходят летние практики студентов, – левобережный участок Иркутского водохранилища, входящий в водоох-

ранно-защитные земли Байкальского региона. В табл.5 и на диаграмме распределения (см. рисунок) приведены содержания исследуемых металлов в почвах "Полигона", взятых по разрезу на различных горизонтах. Здесь же приведены содержания гумуса (по методу Тюрина) и выход гуминовых кислот. На диаграмме черными кружками обозначены усредненные из двух определений результаты анализа почв, а белыми – гуминовых кислот. Значения ртути для ГК представлены в масштабе 1:3.

Таблица 5

Содержание тяжелых металлов (мг/кг) в лечебных грязях на курортах Иркутской области в разные годы.

Элемент	Тип грязи	Курорт "Усолье"			Санаторий "Кедр"			Санаторий "Усть-Кут"		
		Годы			Годы			Годы		
		1996	1997	1998	1996	1997	1998	1996	1997	1998
Ртуть	I	0,03	0,03	0,04	0,36	0,34	0,35	0,14	0,06	0,15
	II	0,22	0,33	0,04	н/опр	0,34	0,45	н/опр	0,05	0,19
Свинец	I	9	11	18	12	6	8	19	17	21
	II	13	9	15	н/опр	4	9	н/опр	17	20
Цинк	I	13	23	35	19	20	30	420	315	465
	II	54	50	34	н/опр	133	52	н/опр	180	465
Медь	I	2	16	24	6	7	9	21	20	21
	II	18	25	22	н/опр	22	28	н/опр	20	25

I - исходная лечебная грязь;

II - лечебная грязь, подготовленная к процедуре.

Диаграмма распределения Hg, Pb и Zn (мг/кг) в почвах и гуминовых кислотах (ГК) "Полигона"

Горизонт	Выход ГК, %	Ртуть·10 ²			Свинец			Цинк			
		10	20	30	10	20	30	10	20	30	40
Ad' 1,5-2	0,91		●	○		○	●		○		●
Ad'' 2-3	0,83	●		○	○	●		○		●	
AE' 3-9	0,16	●	○		●	○		○		●	
AE'' 9-15	0,22		●	○	●	○		○		●	
[AE] 15-25	0,25	●	○		●	○		○		●	

● - почвы

○ - гуминовые кислоты

Как видно из таблицы и диаграммы, максимальное содержание исследуемых металлов отмечено в верхнем горизонте и наибольшее извле-

чение гуминовыми кислотами из почв наблюдали для ртути, что объясняется высокими константами устойчивости ее комплексов и высокой

сорбционной емкостью ГК. По результатам анализа выявлена значимая корреляционная зависимость между содержанием ртути и свинца и гумусом, что подтверждает литературные данные [4].

ДОННЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ И РЫБЫ. В табл. 6 представлены результаты аттестационного анализа стандартных образцов состава рыб и донных отложений оз. Байкал, разрабатываемых в Институте геохимии СО РАН.

Таблица 6

Результаты определения ртути в стандартных образцах состава тканей рыб и донных отложений оз. Байкал

Стандартный образец	Содержание, % масс. · 10 ⁴	
	Предлагаемая методика	Контрольный метод
Омуль ОМ-1	0,020 ± 0,004	0,024
Окунь ОК-1	0,17 ± 0,04	0,20
Гольян ГЛ-1	0,04 ± 0,01	0,052
Донные отложения БИЛ-1	0,036 ± 0,007	0,03

В сопоставлении с данными по оз. Байкал в табл. 7 представлены некоторые результаты по Братскому водохранилищу, выполненные в связи с так называемой ртутной проблемой водохранилища, которая является одной из серьезнейших экологических проблем нашей области. Как видно из таблиц, подтверждается факт о повышении содержания ртути в рыбе и донных отложениях водохранилища.

Таблица 7

Результаты определения ртути в тканях рыб и донных отложениях Братского водохранилища

Объект анализа	Глубина отбора, см	Содержание, мг/кг	
		Предлагаемая методика	Контрольный метод
Окунь	–	0,88 ± 0,07	0,9
Елец	–	0,33 ± 0,08	0,35
ДО-1	0 – 5	1,17 ± 0,17	1,2
ДО-2	5 – 10	1,43 ± 0,20	1,4
ДО-3	10 – 15	1,49 ± 0,21	1,3
ДО-4	15 – 20	2,05 ± 0,29	2,3
ДО-5	20 – 25	1,75 ± 0,25	1,7
ДО-6	25 – 30	2,02 ± 0,29	1,8

ВОЛОСЫ ДЕТЕЙ. В эколого-медицинском мониторинге чаще всего используют волосы детей, так как они являются удобным индикатором на загрязнение окружающей среды и накопление токсичных металлов в организме человека.

В табл. 8 представлены результаты определения ртути, свинца и цинка в волосах детей Академгородка двух возрастных групп 6 и 12 лет. Данные представлены в виде дробей: минимальное – максимальное содержание к среднему значению. Выбор территории проживания связан с выявленными высокими содержаниями свинца в почвах этого микрорайона г. Иркутска. Исследование проводилось совместно с кафедрой детских болезней ИГМУ. Поскольку свинец влияет на

Таблица 8

Распределение исследуемых металлов в волосах детей Академгородка в зависимости от возраста, пола и типа нервной системы

Возраст, пол, тип нервной системы		Число проб	Содержание, мкг/г		
			Ртуть	Свинец	Цинк
6 лет		7	0,05 – 0,3 0,11	4,8 – 9,5 7,6	87 – 179 133
12 лет, слабый тип	Мальчики	5	0,09 – 0,5 0,17	3,9 – 7,1 5,7	155 – 212 184
	Девочки	7	0,03 – 0,5 0,16	2,4 – 7,1 4,8	146 – 214 179
12 лет, сильный тип		5	0,06 – 0,13 0,09	1,0 – 3,0 2,0	161 – 226 192
Содержание металлов в волосах человека	Россия		–	0,15 – 113	58,8 – 228,5
	США		0,5 – 32	2,0 – 4,0	120 – 220
	Великобритания		–	1,4 – 18,0	72 – 327
	Япония		2,5 – 7	15 – 29	141,9 – 259,6

нейропсихологическое развитие, то в исследуемую группу входили дети, у которых по теппинг-тесту был выявлен слабый тип нервной системы. Отмечена тенденция повышения содержания свинца в волосах детей со слабым типом нервной системы, у мальчиков и детей 6 лет.

Исследование правильности определения ртути, свинца и цинка по предлагаемой методике (ААА (УЗ)) проводили сопоставлением с данными анализа после термической деструкции по ГОСТ и сопоставлением с данными контрольного метода – атомно-эмиссионного анализа с индуктивно связанной плазмой после микроволнового разложения (ИСП - АЭА (МКВ)) (табл. 9). Как видно из таблицы, расхождение между результатами лежит в пределах доверительного интервала, таким образом, систематическая погрешность не является значимой.

Таблица 9

Исследование правильности определения металлов в волосах

1. Сопоставление с традиционной термической деструкцией (проба 2)			
Способ разложения	Содержание, мкг/г		
	Ртуть	Свинец	Цинк
Ультразвуковой	$0,36 \pm 0,07$	$2,4 \pm 0,5$	$174,0 \pm 35,0$
Термический	0,37	2,6	180,0
2. Сопоставление с контрольным методом (проба 3)			
Метод (разложение)	Содержание, мкг/г		
	Свинец	Цинк	
ААА (УЗ)	$4,5 \pm 1,0$	$166,0 \pm 36,5$	
ИСП – АЭА (МКВ)	4,5	167	

* * * * *

ВЫВОДЫ

Предложены простые, экономичные и доступные в широкой аналитической практике методические подходы, позволяющие экспрессно проводить аналитический контроль ртути и других токсичных металлов в почвах и биологических объектах сложного органического происхождения.

Предложенный ультразвуковой способ разложения может быть рекомендован для применения в сочетании с другими перспективными методами атомного оптического спектрального анализа: атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой и атомно-флуоресцентным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мур Дж., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах: Контроль и оценка влияния. М.: Мир, 1987. 288 с.
2. Ультразвуковой способ разложения проб для экспрессного определения содержания ртути и других тяжелых металлов в почвах и биологических объектах/ Гончарова Н.Н., Бухарова Ю.А., Кузнецова Т.В., Утенкова Т.И.// Журн. аналит. химии. 1999. Т.54, № 10. С.1 – 6.
3. Ветров В.А., Кузнецова А.И. Микроэлементы в природных средах озера Байкал. Новосибирск: изд-во СО РАН, НИЦ ОИГГМ, 1997. 234 с.
4. Кабата – Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. М.: Мир, 1989. 439 с.